

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-301655

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

B32B 15/04

B32B 18/00

C23C 4/08

C23C 4/10

C23C 4/18

F01D 5/28

(21)Application number : 11-114719

(71)Applicant : TOCALO CO LTD

(22)Date of filing : 22.04.1999

(72)Inventor : HARADA YOSHIO  
MINAZU TATSUO

## (54) HEAT BARRIER FILM-COATED MEMBER AND FORMATION OF HEAT BARRIER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To protect a high temp. exposed member over a long period of time by preventing the early peel phenomenon of the topcoat of the heat barrier film formed on the high temp. exposed member of a gas turbine and a jet engine.

SOLUTION: An undercoat comprising an MCrAlX alloy spray film is applied to the surface of a substrate in a thickness of 30-500 μm and a topcoat comprising a ZrO<sub>2</sub> ceramics plasma spray film is applied to the undercoat by an atmosphere plasma spray method or a vacuum plasma spray method while the surface of the undercoat is regulated to 500-900° C so that a void ratio becomes 2-8% and a film thickness becomes 50-600 μm and a cooling process after plasma spray or a temp. change under practical environment is utilized to generate vertical cracks only in the topcoat.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-301655

(P2000-301655A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)		
B 3 2 B	15/04	B 3 2 B	15/04	B	3 G 0 0 2
	18/00		18/00	B	4 F 1 0 0
C 2 3 C	4/08	C 2 3 C	4/08		4 K 0 3 1
	4/10		4/10		
	4/18		4/18		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-114719

(22) 出願日 平成11年4月22日 (1999. 4. 22)

(71) 出願人 000109875

トーカロ株式会社

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号

(72) 発明者 原田 良夫

兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号

(72) 発明者 水津 竜夫

兵庫県神戸市灘区大内通2丁目2番6号  
303

(74) 代理人 100080687

弁理士 小川 順三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱遮蔽皮膜被覆部材および熱遮蔽皮膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ガスタービンおよびジェットエンジンの高温被曝部材に形成されている熱遮蔽皮膜のトップコートの早期剥離現象を防止し、長期間にわたって高温被曝部材を保護すること。

【解決手段】 基材の表面に、MCrAlX合金溶射皮膜からなるアンダーコートを30～500  $\mu$ mの厚さに施した後、その上に大気プラズマ溶射法または減圧プラズマ溶射法によってZrO<sub>2</sub>系セラミックス溶射皮膜からなるトップコートを、アンダーコートの表面温度が500～900℃の範囲に調節しつつ、気孔率2～8%、膜厚50～600  $\mu$ mに施工し、溶射後の冷却過程または実用環境下の温度変化を利用してトップコートのみに縦割れを発生させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、アンダーコートとして、膜厚：30～500  $\mu\text{m}$ の耐熱合金溶射皮膜が形成され、そのアンダーコート上にはトップコートとして、膜厚：50～600  $\mu\text{m}$ 、気孔率：2～8%で、多数の縦割れを有する $\text{ZrO}_2$ 系セラミックス溶射皮膜が形成されてなる熱遮蔽皮膜が設けられている、ことを特徴とする熱遮蔽皮膜被覆部材。

【請求項2】 アンダーコート用の耐熱合金は、Cr, Ni, Co, AlおよびYのうちから選ばれる2種以上の金属元素を含む合金を用い、また、トップコート用の $\text{ZrO}_2$ 系セラミックス材料は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{CeO}_2$ , MgO およびSi $\text{O}_2$ から選ばれる少なくとも1種の酸化物を5～40wt%含むものである、請求項1に記載の部材。

【請求項3】 基材の表面に、耐熱合金材料を溶射してアンダーコートを形成し、引き続きそのアンダーコートの上に $\text{ZrO}_2$ 系セラミックス材料をプラズマ溶射してオーバーコートを形成すると同時に、このオーバーコート施工に当たっては、前記アンダーコートの表面および施工を終えたオーバーコートの前記 $\text{ZrO}_2$ 系セラミックス粒子の表面を500～900℃の温度に保持し、そしてトップコート施工後の熱遮蔽皮膜に対し温度変化を起こさせることによって、トップコートのみに縦割れを発生させる、ことを特徴とする熱遮蔽皮膜の形成方法。

【請求項4】 アンダーコートおよびトップコートの溶射に当たって、大気プラズマ溶射法、高速フレイム溶射法もしくは減圧プラズマ溶射法のうちから選ばれるいずれかの溶射法を用いる、ことを特徴とする請求項3に記載の形成方法。

【請求項5】 トップコート施工後に行う熱遮蔽皮膜への急な温度変化の付与は、トップコートの溶射処理終了直後に急冷する場合の他、一旦冷却した後に再加熱するかさらに急冷する操作によって行う、ことを特徴とする請求項3に記載の形成方法。

【請求項6】 アンダーコート用の耐熱合金は、Cr, Ni, Co, AlおよびYのうちから選ばれる2種以上の金属元素を含む合金を用い、また、トップコート用の $\text{ZrO}_2$ 系セラミックス材料は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{CeO}_2$ , MgO およびSi $\text{O}_2$ から選ばれる少なくとも1種の酸化物を5～40wt%含むものである請求項3に記載の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスタービン、ジェットエンジンなどの高温被曝部材に適した熱遮蔽皮膜被覆部材と熱遮蔽皮膜の形成方法に関するものである。本発明の技術は、ボイラ、ディーゼル、高炉、熱処理炉などに配設されている各種の高温被曝部材ならびにその製造技術に対しても適用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】ディーゼル、ボイラ、ガスタービンおよ

びジェットエンジンなどの原動機関では、熱効率の向上を目的として精力的な開発研究が進められていることは周知のとおりである。しかし、熱効率の向上は同時に、構成部材に対する過酷な熱負荷の増大を強いる結果ともなっている。従って、これらの原動機関の高温部に使用される金属材料としては、使用環境下で高い機械的強度を有すると共に、耐高温酸化性および耐高温腐食性に優れることが要求される。このような要求に応えるため、従来からCr, Ni, Mo, Co, W, Ta, AlおよびTiなどの非鉄金属元素を主成分とする、いわゆる超合金と呼ばれる耐熱合金類が多数開発されてきた。しかし、これらの超合金類は、高温強度が最優先されるため、強度の向上に役立たない金属元素の添加は必然的にその割合が低く抑えられる傾向にある。このような強度の向上に役立たない金属元素の代表は、Cr, Al, Si等であるが、一方でこれらの元素は、耐酸化性、耐高温腐食性には優れていることから、上記のような高温強度を優先した超合金は、耐酸化性や耐高温腐食性には乏しいのが一般的である。

【0003】このような状況に鑑み、高温環境下で使用する超合金部材に対しては、予めCrやAl, Siなどの金属あるいは合金をその表面に溶射法や拡散浸透法などによって被覆し、超合金の化学的損傷に対する抵抗力の低下を補償している。

【0004】近年、耐酸化性、耐熱性を有する酸化物や合金類を容易に皮膜化する溶射法が普及し、これと並行して優れた耐酸化性を発揮するMCrAlX合金（ここで、Mは、Ni, CoおよびFeから選ばれるいずれか1種以上の金属。Xは、Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, SiおよびThから選ばれるいずれか1種以上の金属）で示される溶射材料の開発によって、溶射法の優位性がさらに高められている。このMCrAlX合金材料に関する先行技術として、例えば、特開昭59-118847号公報や特開昭60-141842号公報に開示の技術がある。

【0005】一方、MCrAlX合金溶射皮膜が用いられる分野に、高温被曝部材に施工して用いる熱遮蔽皮膜（Thermal Barrier Coating, NASA Technical Memorandum: NASA-TM-X3425: 以下、単に「TBC」と略記する）がある。この皮膜は、アンダーコートとしてMCrAlX合金の皮膜を形成し、トップコートとして耐熱性に優れるとともに熱伝導率の小さい $\text{ZrO}_2$ 系セラミックスの皮膜を重ね被覆してなるものである。

【0006】このようなMCrAlX合金皮膜と $\text{ZrO}_2$ 系セラミックス皮膜の組合せに係る上記TBCは、ガスタービンの高温被曝部材のみならず、遠心鋳造用モールド（例えば、特開昭64-870503号公報）や溶融板ガラスの搬送用ロールの耐熱性皮膜（例えば特開平4-460622号公報）などの耐熱性皮膜としても利用されている。しかし、このようなMCrAlX合金と $\text{ZrO}_2$ 系セラミックスを組み合わせたTBCにおいても、昨今の高温化されたガスタービンの運転環境下でしばしば両皮膜の境界からトッ

アップコートのみが剥離し、熱遮蔽作用が喪失するという問題があった。

【0007】この対策として従来、アンダーコートとしてのMCrAlX合金皮膜に対し、Al被覆層を酸化させた $Al_2O_3$ 層を設けて、その耐酸化力を向上させることによって、トップコートの剥離を防ぐ技術（特開昭62-211387号公報）や、トップコートの $ZrO_2$ 中にCaO、 $SiO_2$ を添加して微細な割れを発生させることによって熱応力を分散させ、このことによってトップコートの剥離を防ぐ方法（例えば、特開平4-36454号公報）も提案されている。しかし、これらの対策技術は、いずれもその出願当時のガスタービンの使用温度域（1100～1300℃）においては、その目的は十分に達成されていたが、昨今のとくに稼働温度が1500℃を超えるような使用環境に対しては不十分であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、稼働温度が1500℃を超えるような高温の環境で使用される熱遮蔽皮膜（TBC）について、とくに $ZrO_2$ 系セラミックストップコートが早期に破壊されたり、局部的に剥離してその熱遮蔽機能が喪失するという従来技術が抱える課題を解決するものである。

(1) TBCは、通常、MCrAlX合金からなるアンダーコートと $ZrO_2$ 系セラミックスからなるトップコートから構成され、トップコートは種として輻射熱による部材の高温化を防ぐ役割を果たしている。しかし、このトップコートは、急激な温度変化を受けると、しばしばトップコートのみがアンダーコートとの界面から剥離するため、TBCとしての機能を喪失する。

(2) 急激な温度変化を受けたTBCでは、金属質のアンダーコートとセラミックス質のトップコートが保有するそれぞれの物質固有の熱的特性の差（熱応力）が、極端な形で両コートの界面に集中して発生して、皮膜界面からの剥離が起こる。

(3) 現在の技術により形成されているトップコートは、

(2) 項のような機構で発生する熱応力と輻射による熱伝導率を低下させるため、多孔質な状態が最良とされているが（例えば、日本溶射協会編、溶射技術ハンドブック

新技術開発センター出版、1998年5月30日 505頁）、昨今の高温化されたガスタービンの運転環境下では、多孔質なトップコートは多数の横方向の割れが発生し（アンダーコート面と並行な水平方向の割れ）、アンダーコートとの界面はもとより、トップコートの中でも横方向（水平方向）の割れの発生とその成長が激しくなり、TBCとしての機能が著しく低下するという問題がある。

(4) 現行技術による多孔質なトップコートは、現在のガスタービンの運転温度では比較的良好なTBC特性を示すが、さらに一段と高いレベルの温度域になると、焼結収縮現象が顕著となって収縮応力が発生し、トップコートの横方向に対しても多数の割れが発生して成長し、ト

ップコートの剥離原因となっている。

【0009】そこで、本発明の目的は、従来よりもさらに高温の環境で使用されても皮膜の剥離が起こらず、長期に亘る連続的な使用ができる熱遮蔽皮膜被覆部材を提供することにある。本発明の他の目的は、上記熱遮蔽皮膜を確実に形成するための方法を提案するところにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上掲の目的を達成するために鋭意研究した結果、本発明らは、 $ZrO_2$ 系セラミックス溶射皮膜からなるトップコートに加わる熱衝撃や、高温焼結に伴う横方向割れの発生によって起こる皮膜の剥離等と、TBCとしての機能の低下を防止するため、次のような技術手段を採用する。

(1) 耐熱合金などの基材表面に、まずMCrAlX合金材料を溶射してアンダーコートを施工し、そしてその上に、 $ZrO_2$ 系セラミックスを溶射してトップコートを施工して緻密な熱遮蔽皮膜を形成する。

(2) このとき、緻密な熱遮蔽皮膜形成手段の一つとして、アンダーコート溶射皮膜表面のみならず既に溶射し終えたトップコートの $ZrO_2$ 系セラミックス粒子表面を、プラズマフレームと溶射施工部の距離を近づけて触れるようにすることなどの手段を使って、それらの表面（アンダーコートおよびトップコートの $ZrO_2$ 系セラミックス粒子表面）を高温状態に維持するという条件下で溶射作業を終える。このようにして、熱遮蔽皮膜（TBC）の形成が終わるまで、アンダーコート等の表面を高温に保持して形成した緻密質トップコートは、溶射終了に伴う冷却過程などにおける急激な温度変化、とくに急冷処理されると、溶射時に蓄積された応力によって、皮膜に縦割れが発生する。

(3) 上述した緻密なトップコートを形成する他の手段としては、減圧下においてプラズマ溶射法を適用することによって $ZrO_2$ 系セラミックス層を形成する方法が効果的である。即ち、この方法は、減圧下雰囲気で行うのでプラズマフレームが長く伸び、その上速くなるという特徴がある。さらに、こうした減圧下の溶射では、プラズマフレームの最高温度が約4000℃と低くなる。従って、このような条件下でトップコートを形成すると、フレームの先端が常に溶射施工部にほぼ接触することになり、それ故に該アンダーコートおよびトップコートは、常に高温状態に維持されたままとなり、緻密な皮膜が生成するとともに、施工直後の冷却時、または一旦徐冷したのち実用環境下において再度加熱したり、さらに急冷する場合等の温度変化時と、該トップコートには横割れでなく縦割れが発生する。

【0011】このように、減圧雰囲気下で溶射を行うと、溶射材料の $ZrO_2$ の一部が酸素を喪失して $ZrO_{2-x}$ となる（このことは、外観変化によっても観察できる。例えば、 $ZrO_2$ を大気中で溶射すると淡黄色となり、減圧下の

溶射では灰黒色となる)。そこで、減圧下で形成した灰黒色のトップコートは、燃焼ガス中や空気中の高温環境に被曝させると、淡黄色の $ZrO_2$ に戻るが、その際、体積変化を伴うので、緻密な皮膜ではこれが縦割れを誘発することとなる。

【0012】以上説明したように、本発明のTBCを構成するトップコートの施工は、従来の技術思想とは異なり緻密な皮膜とすることにより、この皮膜に発生する熱応力を利用した縦割れを発生させることによって、横割れを防止するものである。

【0013】このような新規知見の下に開発に成功した本発明は、基材表面に、アンダーコートとして、膜厚：30～500  $\mu m$ の耐熱合金溶射皮膜が形成され、そのアンダーコート上にはトップコートとして、膜厚：50～600  $\mu m$ 、気孔率：2～8%で、多数の縦割れを有する $ZrO_2$ 系セラミックス溶射皮膜が形成されてなる熱遮蔽皮膜が設けられていることを特徴とする熱遮蔽皮膜被覆部材である。

【0014】なお、本発明において、アンダーコート用の耐熱合金は、Cr, Ni, Co, AlおよびYのうちから選ばれる2種以上の金属元素を含む合金を用い、また、トップコート用の $ZrO_2$ 系セラミックス材料は、 $Y_2O_3$ , CaO,  $CeO_2$ , MgO および $SiO_2$ から選ばれる少なくとも1種の酸化物を5～40wt%含むものが好ましい。

【0015】また、本発明は、金属製などの基材の表面に、耐熱合金材料を溶射してアンダーコートを形成し、引き続きそのアンダーコートの上に $ZrO_2$ 系セラミックス材料をプラズマ溶射してトップコートとしてなる熱遮蔽皮膜を形成すると同時に、このトップコート施工時に前記アンダーコートの表面および施工を終えたオーバーコートの前記 $ZrO_2$ 系セラミックス粒子の表面を500～900℃の温度に保持し、そしてトップコートの施工後に熱遮蔽皮膜に対し急な温度変化を与えることによって、トップコートのみに縦割れを発生させることを特徴とする熱遮蔽皮膜の形成方法である。

【0016】なお、本発明において、アンダーコートおよびトップコートの溶射に当たっては、大気プラズマ溶射法、高速フレイム溶射法もしくは減圧プラズマ溶射法のうちから選ばれるいずれかの溶射法を用いることが好ましい。また、トップコート施工後に行う熱遮蔽皮膜に付与する温度変化は、トップコートの溶射処理終了直後に急冷する場合、一旦徐冷した後に再加熱する場合とか、さらにその後急冷する場合を含む。そして、アンダーコート用の耐熱合金の例としては、Cr, Ni, Co, AlおよびYのうちから選ばれる2種以上の金属元素からなる合金を用い、また、トップコート用の $ZrO_2$ 系セラミックス材料は、 $Y_2O_3$ , CaO,  $CeO_2$ , MgO および $SiO_2$ から選ばれる少なくとも1種の酸化物を5～40wt%含有することが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明にかかる熱遮蔽皮膜形成方法について、工程順に説明する。

(1) アンダーコートの施工；基材としては、主としてNi基合金や、Co基合金などの耐熱合金を用いることが望ましいが、もちろん他の金属材料でも使用できる。アンダーコートの施工に当たっては、まず上記基材の表面を、脱脂し、ブラスト処理などの方法によって清浄化することにより清浄粗面を形成する。その後、粗面化した基材表面には、溶射法によって、Cr, Ni, Co, AlおよびYのうちから選ばれる2種以上の金属元素を含む耐熱合金の溶射皮膜を形成する。例えば、MCrAlX合金（ここでMは、Ni, Co, Feまたはこれらの複数金属、Xは、Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, Thなどの元素）によるアンダーコートを施工することが望ましい。このアンダーコートの役割りは、前記耐熱合金製基材との結合力の向上を図るとともに、次工程の $ZrO_2$ 系酸化物セラミックスのトップコートとも優れた密着力を得るために、必須の工程である。このアンダーコートの厚さは、30～500  $\mu m$ の範囲がよく、30  $\mu m$ より薄い場合と均等な厚さが維持できないうえ、多孔質となるので、十分な耐高温酸化性を発揮することができない。また、300  $\mu m$ より厚くしても、アンダーコートとして格別良好な性能が得られないので経済的でない。溶射法については、大気プラズマ溶射法、減圧プラズマ溶射法、高速フレイム溶射法、爆発溶射法のいずれの方法でもよく、特に限定するものではない。

【0018】(2) トップコートの施工とその性状；トップコート用材料としては、 $Y_2O_3$ , CaO,  $CeO_2$ , MgO,  $SiO_2$ から選ばれる1種以上の酸化物を5～40wt%含む $ZrO_2$ 系セラミックスが用いられる。これらの材料をプラズマ溶射することによって、50～600  $\mu m$ 厚のトップコートを施工する。ただし、本発明においては、このトップコートを施工する際に、アンダーコートおよびトップコートの表面温度を500～900℃に加熱維持した状態で行うことが必須となる。このような温度条件で成膜した熱遮蔽皮膜(TBC)トップコートは、従来の方法(常温のアンダーコートへの溶射)で得られる $ZrO_2$ 系セラミックス皮膜に比較すると非常に緻密となり、一見、TBC用のトップコートとして不向きと思われるような断面状態を呈する。しかし、このアンダーコートおよびトップコートとして溶射した $ZrO_2$ 系セラミックス粒子の温度を上記の範囲に維持するという条件下で溶射を続けると、トップコート形成のために溶射された $ZrO_2$ 系セラミックス粒子は500℃以下には冷却されことなくそのまま高温状態を維持することとなる。そして、このような状態で50  $\mu m$ 以上も厚く施工したトップコートの場合、溶射を中止して常温に急冷されるとき、大きな縦割れが多数発生する。本発明の熱遮蔽皮膜(TBC)のトップコートは、このような現象を利用して形成したものである。

【0019】この点に関し、従来の技術(常温のアンダ

ーコートへの溶射施工)で得られるトップコートの場合、耐熱衝撃性を向上させるため意識的に多孔質としていたが、このような皮膜は確かに熱衝撃性に優れるものの、一旦亀裂が発生すると基材ならびにアンダーコート面と平行に成長するため、トップコートのみが剥離してその遮蔽機能を喪失するという欠点がある。

【0020】これに対し、大きな縦割れの入った本発明法の適用によって形成されるトップコートは、溶射後の冷却時などの熱衝撃環境に置かれると割れを発生するが、その割れは皮膜が緻密であるため、その成長方向の大部分が縦方向になる。従って、その後に急激な温度変化を受けても熱応力に起因して発生する剪断応力値が極めて小さく皮膜剥離を招くようなことがない。

【0021】図1(a)、(b)は、従来技術と本発明のTBCの断面マイクロ組織を示したものである。ここで、1は基材、2はアンダーコート、3はトップコート、4は溶射直後に発生した本発明の縦割れを示したものである。図1(a)の従来技術によるTBCには、縦割れのない多孔質なトップコートが形成されているが、このトップコートは実用環境中で熱衝撃を受けると横割れが発生して剥離する欠点がある。

【0022】以上説明したような縦割れを有するトップコートを形成する方法としては、以下に示すような方法が有効である。

① アンダーコートを施工した被処理体を、Ar、Heなどの不活性ガス雰囲気中で500～900℃に加熱した後、プラズマ溶射してトップコートを施工する。(具体的には減圧プラズマ溶射の使用が好適である。)

② 大気中でトップコートを施工する場合、プラズマジェットフレームを被処理体の表面に接触させるようにしてその表面を500～900℃に加熱しながら溶射すると、アンダーコート等を高温に保持したままの溶射が可能になり、緻密で縦割れの発生したトップコートが得られる。

【0023】本発明に適合するトップコートの気孔率は、2～8%の範囲がよく、2%より緻密なトップコートは溶射法では得られ難く、8%より多い気孔率では割れが横方向に成長するので適当でない。

【0024】また、トップコートの厚さは50～600μmの範囲がよく、50μmより薄いときは明瞭な縦割れの発生が認められないうえ、熱遮蔽効果も乏しい欠点がある。一方、600μmより厚くしてもトップコートとしての作用機構が格別向上することが認められないので、経済的に得策でない。

【0025】(3) 縦割れしたトップコートの作用機構：MnCrAlX合金のアンダーコートとZrO<sub>2</sub>系セラミックスのトップコートは全く異質で熱膨張係数や熱伝導率が異なるため、急激な温度変化を受けると両コート間に主として熱膨張係数の相違に起因する剪断応力が発生する。この剪断応力が両コートの結合力より大きくなると、ト

ップコートが剥離するものと考えられる。しかし、トップコートに縦割れが存在すると、剪断応力は分散されたり解放されるので、両コートの結合力より大きくはならず、急激な温度変化を受けても剥離することなく、長期間にわたって輻射熱を遮蔽する作用を維持することができる。

【0026】また、現行技術による多孔質なトップコートは、1000～1200℃程度のがスタービン環境では比較的良好なTBC特性を示すが、1300℃以上の高温環境下では焼結収縮現象を起こして冷却過程で多数の横方向の割れを発生する特徴があり、やがてトップコートの剥離原因となる。これに対し、本発明のトップコートの縦割れは、比較的太いため高温収縮によって結合することがなく、収縮による応力の発生も受けないため、トップコートに負荷される熱応力に対しては大きな抵抗力を発揮する。

【0027】

【実施例】(実施例1)この実施例では、Ni基合金製の試験片(幅50mm×長さ100mm×厚3mm)の片面を脱脂し、プラスト処理した後、大気プラズマ溶射法によって、17wt%Cr-6.0wt%Al-0.5wt%Y-残りwt%Niのアンダーコートを100μm厚に施工し、さらにその上に、各種のZrO<sub>2</sub>系セラミックスのトップコートを大気溶射法および減圧プラズマ溶射法によって300μm厚に施工した。本発明の溶射皮膜を形成するに当たり、特にトップコートの施工時にはアンダーコートの表面もしくはアンダーコートの表面にトップコートの一部として堆積するZrO<sub>2</sub>系セラミックス粒子の温度が500～900℃の間に保持されるようにして成膜した。溶射後の皮膜は、その断面を光学顕微鏡で観察して、トップコートに発生する縦割れの有無および気孔率を調査する一方、さらに成膜試験片を900℃×30min電気炉中で加熱後、これを25℃の水中へ投入した後、皮膜の断面を鏡し、トップコートの割れの有無を調査した。なお、比較用の皮膜として、大気プラズマ溶射法によって、本発明のアンダーコートとトップコートの溶射材料を用いて、それぞれ100μm厚、300μm厚に仕上げた。(比較例の大気プラズマ溶射法では、アンダーコートの表面温度は25～200℃の範囲であった。)

【0028】表1は、以上の結果をまとめたものであり、本発明の方法で形成された熱遮蔽皮膜(No.1～7)は、大気プラズマ溶射法、減圧プラズマ溶射法とも、気孔率は2～8%の範囲にあって、非常に緻密である。その上、溶射直後のトップコートにはすでに縦割れが発生し、さらにその後、一旦徐冷したのち900℃×20minの加熱を行うことによって、縦割れの発生数が増加した。ただ、No.5のトップコートのみ、溶射直後には縦割れの発生は認められなかったが、900℃×30min加熱後、25℃の水中へ投入して急冷すると多数の縦割れの発生が認められた。これに対し、比較例の皮膜(No.8～12)

では、従来の知見通り極めて多孔質(8 ~19%) であり、この影響を受けて溶射直後はもとより 900℃×30min 加熱後、水中へ投入しても割れの発生は認められな

った。  
【0029】  
【表1】

No	熱遮蔽皮膜の構成		溶射法	気孔率 (%)	トップコートの割れの発生状況		備考
	アンダーコート	トップコート			溶射直後	900℃×30分加熱後	
1	Ni: 76.5 % Cr: 17.0 % Al: 6.0 % Y: 0.5 %	8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>	大気プラズマ	3~5	縦割れ	縦割れ多し	適合例
2		10CaO・ZrO <sub>2</sub>		4~7	縦割れ	縦割れ多し	
3		15CeO <sub>2</sub> ・5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>		5~8	縦割れ	縦割れ多し	
4		24MgO・ZrO <sub>2</sub>		4~8	縦割れ	縦割れ多し	
5		8SiO <sub>2</sub> ・15CeO <sub>2</sub> ・ZrO <sub>2</sub>		5~8	縦割れ	縦割れ多し	
6		8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>	減圧プラズマ	3~5	縦割れ	縦割れ多し	比較例
7		24MgO・ZrO <sub>2</sub>		2~5	縦割れ	縦割れ多し	
8		8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>	大気プラズマ	8~14	なし	なし	比較例
9		10CaO・ZrO <sub>2</sub>		10~18	なし	なし	
10		15CeO <sub>2</sub> ・5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>		12~15	なし	なし	
11		24MgO・ZrO <sub>2</sub>		11~17	なし	なし	
12		8SiO <sub>2</sub> ・15CeO <sub>2</sub> ・ZrO <sub>2</sub>		12~19	なし	なし	

(備考) (1) アンダーコートの膜厚は 100μm  
(2) トップコートの膜厚は 300μm  
(3) 熱遮蔽皮膜構成の数字はwt%を示す。  
(4) Ni基合金の基材は、12.5wt%Cr-4.2wt%Mo-6.1wt%Al-2.0wt%Nb-0.8wt%Ti-0.15wt%Zr-残量Niの組成を有する幅50mm×長 100mm×厚 3mmの試験片である。

【0030】(実施例2)実施例1と同条件、同材料で成膜した試験片を用いて、電気炉中で1000℃×15min の加熱後、25℃の水中へ投入して急冷する操作を1サイクルとし、累計20サイクルの熱衝撃試験を実施し、トップコートの剥離の有無および皮膜断面の割れの発生状況を調査した。表2は、以上の結果を要約したものである。この結果から明らかなように、溶射直後からすでに縦割れが発生している本発明の皮膜 (No. 1~7) は、20サイクルの熱衝撃試験においてもトップコートの剥離は認められなかった。これに対し、比較例の皮膜 (No. 8 ~1

2) は、8 ~12サイクル目に局所的なトップコートの剥離が発生しはじめ、15サイクルではほぼ全面にわたってトップコートの剥離が認められるもの (No. 12)があり、縦割れを有する本発明の皮膜に比較すると耐熱衝撃性に乏しいことが判明した。また、試験片上に残存していたトップコートの断面を検鏡すると、大きな横割れが認められ、この横割れがトップコートの剥離を誘発したものと考えられる。

【0031】  
【表2】

No.	熱遮蔽皮膜の構成		溶射法	気孔率 (%)	熱衝撃試験結果 1000℃×15min ≧25℃ 水中	備 考
	アンダー コート	トップコート				
1		8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>	大気プラズマ	3~5	20サイクル後も剥離なし	通 合 例
2		10CaO・ZrO <sub>2</sub>		4~7	20サイクル後も剥離なし	
3	Ni: 76.5%	15CeO <sub>2</sub> ・5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>		5~8	20サイクル後も剥離なし	
4	Cr: 17.0%	24MgO・ZrO <sub>2</sub>		4~8	20サイクル後も剥離なし	
5	Al: 6.0%	85SiO <sub>2</sub> ・15CeO <sub>2</sub> ・ZrO <sub>2</sub>		5~8	20サイクル後も剥離なし	
6	Y: 0.5%	8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>		3~5	20サイクル後も剥離なし	
7		24MgO・ZrO <sub>2</sub>	減圧プラズマ	3~5	20サイクル後も剥離なし	
8		8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>	大気プラズマ	8~14	12サイクル後剥離	比 較 例
9		10CaO・ZrO <sub>2</sub>		10~18	8サイクル後剥離	
10		15CeO <sub>2</sub> ・5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>		12~15	8サイクル後剥離	
11		24MgO・ZrO <sub>2</sub>		11~17	10サイクル後剥離	
12		85SiO <sub>2</sub> ・15CeO <sub>2</sub> ・ZrO <sub>2</sub>		12~19	9サイクル後剥離	

- (備考) (1) アンダーコートの膜厚は 100μm  
 (2) トップコートの膜厚は 300μm  
 (3) 熱遮蔽皮膜の数字はwt%を示す。  
 (4) Ni基合金の基材は、12.5wt%Cr-6.1wt%Mo-6.1wt%Al-2.0wt%Nb-0.8wt%Ti-0.15wt%Ni-残りNiの組成を有する幅50mm×長さ100mm×厚3mmの試験片である。  
 (5) 熱衝撃試験の判定は、  
 トップコートの剥離が面積の5%以上認められた場合は「剥離」  
 5%未満の場合は「なし」と判定した。(試験片のエッジの効果によって、この周辺のみが大きな熱影響を受け、早期に異常が認められるため)

【0032】(実施例3)この実施例では、Co基合金(24wt%Cr-10wt%Ni-7wt%Mo-3.5wt%Ta-0.6wt%Cr-残りwt%Co)の試験片(幅30mm×長さ100mm×厚3mm)の片面に、実施例1のアンダーコートを高速フレイム溶射法によって100μm厚に施工した後、その上に大気プラズマ溶射法によって8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・ZrO<sub>2</sub>のトップコートを300μm厚に形成させたものを準備し、高温下の焼結反応を調べた。本発明にかかる熱遮蔽皮膜つき試験片は、溶射直後にすでにトップコートに縦割れが発生していることを確認した上で、1300~1350℃の高温雰囲気中に24時間放置した。その後、皮膜の断面を調査したところ、トップコートの縦割れは多少幅が大きくなっていたが高温焼結の傾向は認められなかった。これに対し、従来手段の条件で形成させた多孔質(気孔率12~16%)なトップコートは、1300~1350℃×10時間の加熱によって0.3~0.5%の焼結収縮現象とこれに伴う微細な縦割れと多数の横割れが発生した。この横割れの成長がトップコートの剥離原因となるものと考えられ、1300℃以上の高温状態では従来の多孔質皮膜の優位性は低下し、トップコートの横割れの原因になり得ることが判明した。

【0033】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の方法の適用によって形成した熱遮蔽皮膜のZrO<sub>2</sub>系セラミックスからなるトップコートは、該皮膜形成後の冷却過程もしくは実用環境中の温度変化によって、微細な縦割れを発生させることができる。この縦割れを有するトップコートを形成した熱遮蔽皮膜は、高温環境中に長期間暴露されても焼結反応によって再結合することなく、また、急激な温度変化を受けてもアンダーコートとの間に大きな剪断応力が発生しないため、熱的な環境変化に対し強い抵抗力を発揮する。このため、本発明にかかる熱遮蔽皮膜を形成した部材を、ガスタービン、ジェットエンジン等の高温被曝部材として使用した場合、一層の高温化とその連続運転の長期化が可能となり、熱エネルギーの有効利用と消耗部材の減少化による経費の節減に大きく寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱遮蔽皮膜の断面マイクロ組織を示したものである。

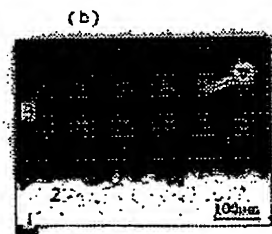
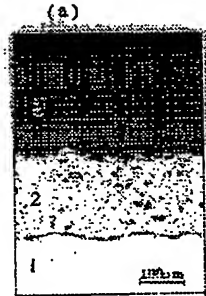
【符号の説明】

- 1 基材、 2 アンダーコート  
 3 トップコート、 4 縦割れ



BEST AVAILABLE COPY

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターミナル (参考)

F O I D 5/28

F O I D 5/28

F ターミナル (参考) 3G002 EA05 EA06 EA08

4F100 AA18C AA20C AA27C AB10B  
AB13B AB15B AB16B AB19C  
AB31B AB40B AD00C AT00A  
BA03 BA07 BA10A BA10C  
EH56C EH561 EH562 EJ501  
EJ64C GB90 JA20B JA20C  
JJ03 JJ03B JM02B JM02C  
YY00B YY00C  
4K031 AA04 AA08 AB03 AB08 BA07  
BA08 CB21 CB22 CB26 CB27  
CB42 DA01 DA04 EA10 EA11  
FA01